BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

Patentschrift [®] DE 196 18 435 C 1

B 05 D 7/16

B 23 K 11/16 // B23K 101:34,C09D 179/02,165/00



PATENTAMT

Aktenzeichen:

196 18 435.5-45

Anmeldetag:

8. 5.98

Offenlegungstag:

Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: 15. 5. 97

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart, DE; Daimler-Benz Aerospace Aktiengesellschaft, 81663 München, DE

② Erfinder:

Nitschké, Filix, Dr., 81371 München, DE; Hack, Theo, 85635 Höhenkirchen-Siegertsbrunn, DE

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: NICHTS ERMITTELT

(A) Verfahren zur Herstellung von Biechgegenständen und Anwendung des Verfahrens

Zur Herstellung von Blechgegenständen, die durch Punktschweißen hergestellt werden, wird ein lackiertes Blech verwendet, das im Lack als elektrisch leitenden Stoff ein Salz enthält, das aus einem Polymeren mit positiven oder negativen Ladungen in einer konjugierten Polymerkette sowie den Gegenionen dazu besteht.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Blechgegenständen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Damit lackierte Bleche punktgeschweißt werden können, muß der Lack elektrisch leitfähig sein. Nach dem Stand der Technik wird der Lack dazu mit einem Metallpulver, beispielsweise einem Zinkpulver, versetzt. Beim Punktschweißen führt das Metall im Lack jedoch zu einer Auflegierung des Blechs und damit einer Versprödung des Schweißpunktes. Um diese Auflegierung herabzusetzen, werden daher Bleche mit einer möglichst dünnen Lackschicht verwendet. Die dünne Lackschicht geht jedoch zu Lasten der Korrosionsfestigkeit des so hergestellten Blechgegenstandes. Zudem ist bei dem bekannten Verfahren am Schweißpunkt, also dort wo die Lackschicht durchstoßen wird, keine Korrosionsbeständigkeit gewährleistet.

Auf der anderen Seite besteht ein großes Interesse an 20 der Fertigung von Blechgegenständen, beispielsweise Autokarosserien aus lackierten Blechen, weil es damit möglich ist, auf weitere Korrosionsschutzmaßnahmen zu verzichten. Die heutzutage erforderlichen erheblichen Investitions- und Betriebskosten für die aufwendige Oberflächenbehandlung, also das Phosphatieren und elektrophoretische Tauchlackieren von Automobilkarosserien könnten damit entfallen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung punktgeschweißter, korrosionsfester Blechgegenstände aus lackierten Blechen bereitzustellen.

Dies wird erfindungsgemäß mit dem in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren erreicht. In den Ansprüchen 2 bis 7 sind vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens angegeben. Im Anspruch 8 sind bevorzugte Anwendungen des erfindungsgemäßen Verfahrens genannt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als elektrisch leitender Stoff ein Salz verwendet, dessen eine Salzkomponente wenigstens ein Polymeres ist, das 40 eine konjugierte Polymerkette aufweist. Die konjugierte Polymerkette enthält entweder positive oder negative Ladungen. Das heißt, daß Polymere ist ein Polyion. Die Gegenionen zu den positiven oder negativen Ladungen des Polymeren bzw. Polyions stellen die andere 45 Komponenten des Salzes dar.

Das Polymere kann durch oxydative Polymerisation aromatischer oder heteroaromatischer Monomerer erhalten werden. Die oxydative Polymerisation kann chemisch oder elektrochemisch, also anodisch erfolgen.

Beispielsweise kann das Polymere durch oxidative Polymerisation von Pyrrol, Thiophen, Azulen, Pyren, Furan, Benzol, Selenophen, Pyridazin, Isothionaphten, Anthrazen, Naphthalin, Fluoren, Ethylsulfid, Propylsulfid, Pyrrol, Anilin oder Phenol gebildet, also Polypyrrol, 55 Polythiophen, Polyazulen, Polypyren, Polyfuran, Polyphenylen, Polyselenophen, Polypyridazin, Polyisothianaphten, Polyanthrazen, Polynaphthalin, Polyfluoren, Polyethylensulfid, Polypropylensulfid, Polypyrrol, Polyanilin oder Polyphenylenoxid sein.

Polymere, die Heteroatome in der konjugierten Polymerkette enthalten, die die positive bzw. negative Ladung aufweisen, werden bevorzugt.

Die Heteroatome können dabei insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel sein.

Besonders bevorzugt werden als Polymere mit konjugierter Polymerkette Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen verwendet. Polyanilin hat dabei z. B. folgende Strukturformel

$$\begin{array}{c|c}
 & H \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\$$

Die Gegenionen, also das Anion (A⁻) in der vorstehend angegebenen Formel, können beispielsweise Tetrafluorborat- oder Perchlorat-Anionen sein.

Das Salz, das der Lack enthält, mit dem das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Blech überzogen ist, wird dem Lack in Pulverform zugegeben. Der Anteil des Salzes in dem Lack beträgt 5 bis 70, vorzugsweise 10 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des getrockneten Lacks.

Der Lack kann ein Epoxydharzlack, ein Polyurethanlack, ein Polyesterlack, ein Phenol- oder Harnstoffharzlack, ein Celluloselack oder ein Kunstharzlack, also insbesondere ein Alkyd- oder Acrylharzlack sein.

Es kann sich z. B. um einen an der Luft trocknenden oder einen Einbrennlack handeln. Sofern der Blechgegenstand, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird, eine Automobilkarosserie ist, kann als Lack ein üblicher Autolack verwendet werden.

Der Lack kann beispielsweise durch Tauchen oder Spritzen aufgebracht werden. Vorzugsweise wird das Blech jedoch im Coil-Coating-Verfahren mit dem Lack beschichtet.

Das Blech, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, kann z. B. ein Blech aus Stahl, verzinktem Stahl oder Aluminium sein. Ferner ist eine Vorbehandlung des Blechs vor dem Lackieren auf der Basis von konventionellen, in der Coil-Coating-Industrie üblichen Konversionsschichten vorteilhaft, also beispielsweise eine Chromatierung oder Phosphatierung.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können beliebige Blechgegenstände durch Punktschweißen hergestellt werden. Besonders interessant ist das erfindungsgemäße Verfahren jedoch zur Fertigung von Fahrzeugkarosserien, also insbesondere Automobilkarosserien sowie Karosserien für Schienenfahrzeuge. Ferner kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Fertigung von Flugzeugrümpfen eingesetzt werden. Es ist jedoch auch zur Herstellung von Weißware, also beispielsweise dem Gehäuse von Kühlschränken, Waschmaschinen und dgl. 50 einsetzbar.

Durch das Polymer-Salz, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dem Lack einverleibt ist, ist das Blech punktschweißbar, ohne daß sich Rückstände bilden, die die Qualität der Schweißpunkte beeinträchtigen. Die Lackschicht kann daher ausreichend dick sein, um einen sicheren, langanhaltenden Korrosionsschutz zu gewährleisten, wie er beispielsweise für eine Automobilkarosserie verlangt wird. Vor allem diejenigen Polymere, die ein Heteroatom in der konjugierten Polymerkette enthalten, weisen zudem hervorragende Korrosionsschutzeigenschaften auf. Dies gilt beispielsweise für Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen.

Zwar verschwindet das erfindungsgemäß verwendete Polymersalz in dem Lack mitsamt dem Bindemittel beim Punktschweißen durch Verdampfen oder Pyrrolyse, wie sich gezeigt hat, besitzt das Polymer-Salz im Lack um den Schweißpunkt jedoch überraschenderweise eine antikorrosive Wirkung, die sich auch auf den Schweiß-

punkt erstreckt. Durch diese Fernschutzwirkung des Polymer-Salzes ist ein guter Korrosionsschutz des Schweißpunktes gewährleistet, aber auch der Schnittkanten des Blechs.

Die elektrische Leitfähigkeit der Polymere, die erfindungsgemäß verwendet werden, liegt darin begründet, daß die Polymer-Kette ein integriertes System konjugierter Doppel- oder Mehrfachbindungen aufweist, in dem die Elektronen über die an der Konjugation beteiligten Atome delokalisiert sind. Da derartige Polymere häufig farbig sind, kann der elektrisch leitende Stoff bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zugleich als Farbpigment fungieren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Blechgegenständen durch Punktschweißen eines Blechs, welches mit einem Lack überzogen ist, der einen elektrisch leitenden Stoff enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der elektrisch leitende Stoff ein Salz ist, das aus wenigstens einem Polymeren mit entweder positiven oder negativen Ladungen in einer konjugierten Polymerkette sowie aus den Gegenionen zu den positiven oder negativen Ladungen des Polymeren besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere aus aromatischen oder heteroaromatischen Monomeren durch oxidative Polymerisation gebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere die Heteroatome, die die positiven oder negativen Ladungen aufweisen, in der konjugierten Polymerkette enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 35 dadurch gekennzeichnet, daß die Heteroatome Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome sind.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Salzes in dem Lack 5 bis 70 Prozent, bezogen auf das Gewicht des getrockneten Lacks, beträgt. 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprü-

che, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere Polyanilin, Polypyrrol und/oder Polythiophen ist. 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gegenion ein

Tetrafluorborat- oder Perchloration ist. 8. Anwendung des Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Herstellung einer Fahrzeugkarosserie, eines Flugzeugrumpfes oder von Weißware.

15

55

60

. .